

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 11

УДК 66.095.26-13

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СКОРОСТЬ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА С АЦЕТОНИТРИЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗОБУТИЛАТА АЛЮМИНИЯ

A. A. Дургарян, Р. М. Бегинян, Р. В. Егоян

В предыдущем сообщении приведены данные о влиянии углекислого газа, хлористого ацетила, уксусного ангидрида, хлористого бензила, *n*-пропилхлорметилового эфира и изобутилового спирта на скорость сополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) с ацетонитрилом (АЦН) под действием изобутилата алюминия (ИБА) [1]. В данной статье приводятся результаты исследования влияния воды на кинетику сополимеризации ЭХГ с АЦН под действием ИБА.

Экспериментальная часть

Очистка реагентов и методика эксперимента описаны ранее [1]. Скорость сополимеризации исследовали дилатометрическим методом при 70° в массе.

Сравнительная сополимеризация оксиэтилена (ОЭ) с АЦН под действием изопропилата алюминия проведена в ампулах по обычной методике [2]. В качестве растворителя использован хлороформ. Катализатор осажден прибавлением 6 молей воды на моль катализатора; осадок отделен центрифугированием, а полимер осажден очищенной легкой фракцией бензина. Для полного удаления катализатора сухой полимер растворяли в воде, центрифугировали и фильтровали раствор, после чего в вакууме удаляли воду. Молекулярные веса определены в хлороформе методом светорассеяния.

Гидролиз ИБА. В дилатометр помещали раствор ИБА в бензоле, добавляли рассчитанное количество воды, растворенное в сухом ацетоне. Раствор оставляли на ночь, потом в вакууме удаляли летучие вещества. Аналогичным образом параллельно поставлены опыты с чистым ИБА. Все опыты, соответствующие кривым каждого рисунка, проведены одновременно.

Результаты и их обсуждение

Как известно, вода гидролизует аллоколяты алюминия и влияет на скорость полимеризации [3, 4]. С целью получения данных о влиянии воды на скорость сополимеризации ЭХГ с АЦН под действием ИБА исследовано влияние воды, растворенной в мономерах, использован предварительно гидролизованный ИБА, а также исследован процесс с одновременным использованием растворенной в мономерах воды и предварительно гидролизованного катализатора. Для сравнения одновременно поставлена сополимеризация с чистым ИБА. Эти данные приведены на рис. 1 и 2.

Нами определена зависимость сокращения объема реагирующей смеси от количества образующегося сополимера. На основании этих данных, и зная зависимость состава сополимера от состава исходной смеси, рассчитано максимальное сокращение объема на грамм эквимолярной смеси ЭХГ и АЦН ($X_{\infty} = 126 \text{ mm}^3/\text{g}$). Нами рассчитан $\lg (X_{\infty} - X)$ (X — текущее сокращение объема) и нанесен на график против времени (см. рис. 3).

Используя прямолинейные участки приведенных выше зависимостей, мы определили удельные скорости реакций (табл. 1).

Из приведенных данных следует: а) прибавление 0,5 моля воды на моль ИБА к смеси мономеров почти в два раза уменьшает индукционный период, увеличивает начальную и уменьшает конечную скорости реакции по сравнению с чистым ИБА без добавления воды; б) в случае, когда вода прибавляется в смесь мономеров с использованием 0,5 моля воды на моль

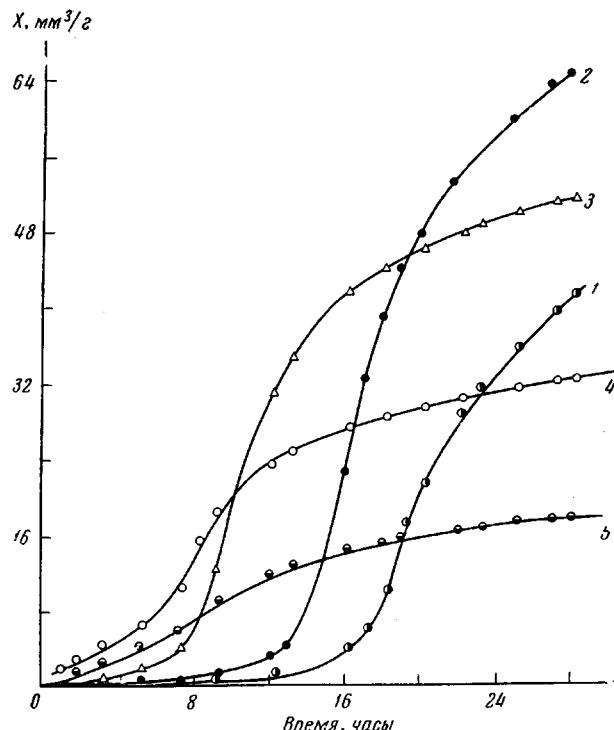


Рис. 1. Влияние воды и изобутилового спирта (моли на моль ИБА) на кинетику сополимеризации эквимолярной смеси ЭХГ и АЦН под действием 1,5 мол.% ИБА в массе при 70°:

1 — без сокаталлизатора; 2 — 0,5 моля изобутилового спирта в реакционной смеси; 3 — 0,5 моля воды в смеси мономеров; 4 — гидролизованный 0,5 моля ИБА; 5 — гидролизованный 0,5 моля воды ИБА и 0,5 моля воды в смеси мономеров

ИБА, индукционный период, начальная и конечная скорости полимеризации и продолжительность стационарного течения больше, чем когда вода используется для предварительного гидролиза ИБА; в) добавление 0,5 моля воды на моль ИБА к смеси мономеров при использовании частично гидролизованного ИБА уменьшает индукционный период и скорость сополимеризации; г) сравнение опытов 1(5) и 2(6) с опытом 2(4), в которых суммарное количество воды одинаково (в случае опыта 2(4) 1 моль воды на моль катализатора добавлен к смеси мономеров, а в случае 1(5) и 2(6) опытов 0,5 моля воды использован для гидролиза, а 0,5 моля добавлено к смеси мономеров), показывает, что гидролиз уменьшает индукционный период, но одновременно уменьшает и начальную скорость сополимеризации, почти не изменяя конечную скорость.

Таким образом, все опыты показывают, что гидролиз катализатора водой уменьшает индукционный период, но сильно уменьшает и скорость реакции сополимеризации (см. также [1]).

Исследовано также влияние количества воды в смеси мономеров на реакцию сополимеризации (рис. 2 и табл. 1). Из полученных данных сле-

дует, что чем больше воды в смеси мономеров, тем меньше индукционный период реакции. Начальная скорость реакции имеет максимум около 0,25 моля воды на моль ИБА, а конечная скорость реакции тем меньше, чем больше воды (см. табл. 1) и это не является следствием расхода реагентов. Так, после 24%-ного превращения мономеров скорость реакции в зависимости от количества воды имеет следующий вид:

Мольное соотношение ИБА:	1 : 1	1 : 0,75	1 : 0,5	1 : 0,25	1 : 0
: вода					
Скорость реакции, %/ час	0,12	0,27	0,92	1,0	1,3

Добавка 0,5 моля изобутилового спирта на моль ИБА мало изменяет индукционный период, но сильно увеличивает скорость сополимеризации (см. рис. 1).

Кроме изложенного выше, при рассмотрении механизма реакции сополимеризации алкоголятами алюминия нами учтены следующие факты: а) алкоголяты алюминия находятся не в мономерном, а в ди-, три-, тетра- и гексамерном состоянии. Координационное число алюминия в этих соединениях равно четырем или шести [5—7]; б) зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ЭХГ и ОЭ

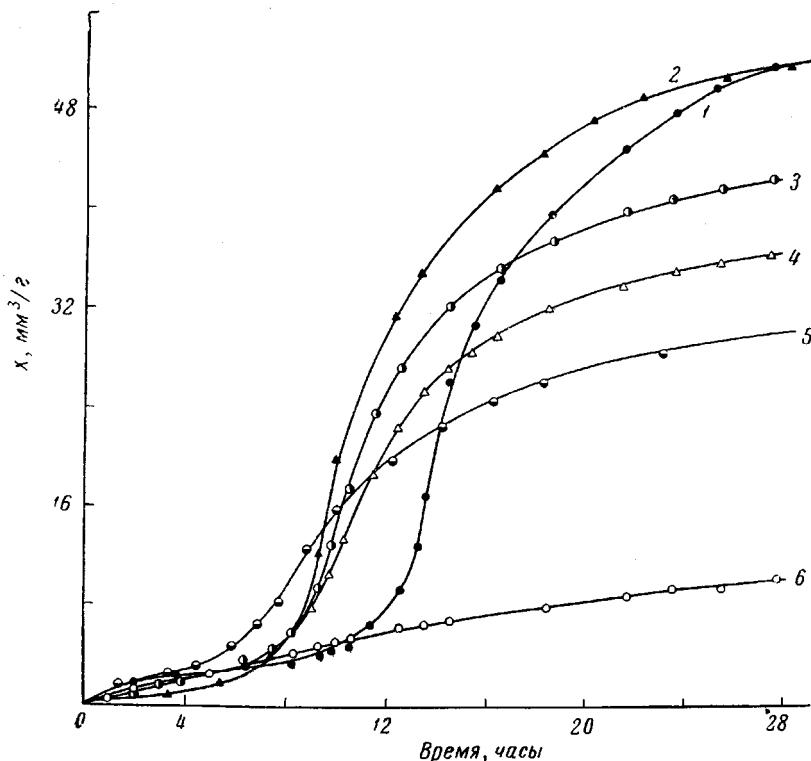


Рис. 2. Влияние количества воды (моля на моль ИБА) в реакционной смеси на кинетику сополимеризации эквимолярной смеси ЭХГ и АЦН под действием 1,5 мол.% ИБА в массе при 70°:

1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 0,75 моля воды в смеси мономеров; 4 — 1 моль воды в смеси мономеров; 5 — гидролизованный 0,5 моля воды ИБА; 6 — гидролизованный 0,5 моля воды ИБА и 0,5 моля воды в смеси мономеров

с нитрилами под действием алкоголятов алюминия аналогична (качественно) зависимостям при их сополимеризации хлористым цинком, хлористым алюминием и хлорным оловом [2, 8, 10]; в) исследование ИК-спектров сополимеров ЭХГ с нитрилами, полученных под действием алкоголятов алюминия, показывает, что сополимеры, по-видимому, содержат R — COO — концевые группы; г) очень малая часть от всего взятого количества алкоголята оказывает катализирующее действие [9]. На это указывают

Таблица 1

Влияние некоторых сокатализаторов на скорость сополимеризации эквимолярной смеси ЭХГ и АЦН в массе при 70°

Опыт, №	Катализатор (1,5 мол. %)	Сокатализатор в смеси мономеров	Мольное соотношение сокатализатор:катализатор	Индукционный период, час.	Начальная удельная скорость, $k \cdot 10^{-3}$, ас^{-1}	Конечная удельная скорость, $k \cdot 10^{-3}$, ас^{-1}
1 (1)	ИБА	—	—	16	47	16
1 (2)	То же	H ₂ O	0,5	8,7	60	5,8
1 (3)	Гидролизованный ИБА *	—	—	5	14	2
1 (4)	ИБА	изо-C ₄ H ₉ OH	0,6	15,5	98	17
2 (1)	То же	—	—	16	47	20
2 (2)	»	изо-C ₄ H ₉ OH	0,5	14	89	28
2 (3)	»	H ₂ O	0,5	8	66	7
2 (4)	»	H ₂ O	1	6,6	35	3,9
2 (5)	Гидролизованный ИБА *	—	—	4,5	24	4,1
2 (6)	То же	H ₂ O	0,5	4	14	1,5
3 (1)	ИБА	H ₂ O	0,25	16,6	71	11
3 (2)	То же	H ₂ O	0,75	8,3	65	3,5
3 (3)	»	H ₂ O	1	7,5	40	3
3 (4)	Гидролизованный ИБА *	—	—	5	28	4,6
3 (5)	ИБА	H ₂ O	0,5	2,3	44	1,7

* Гидролизован 0,5 моля воды на моль ИБА.

Таблица 2

Сополимеризация оксиэтилена (ОЭ) с ацетонитрилом (мольное соотношение 1 : 1,3) под действием изопропилата алюминия (1 мол. %) в бензоле при 70°

Исходная концентрация ОЭ, моль/л	Продолжительность реакции, часы	Выход, %		$M_w \cdot 10^{-5}$		$\eta, \text{мл/г (30°)}$			Число активных центров, моль/л $\cdot 10^4$	Содержание азота в сополимере, %		
		I фракция	II фракция	I фракция	II фракция	I фракция	II фракция	I фракция				
2,805	13	6,6	4,3	2,4	1,11	90	—	—	1,48	0,90		
2,808	25,5	11	7,2	3,4	1,00	230	6,5	140	1,81	0,95		
2,78	43	14,8	8,1	4,1	1,00	260	6,2	210	1,87	0,95		

также данные, полученные нами при исследовании скорости сополимеризации ОЭ с АЦН под действием изопропилата алюминия в бензоле с одновременным определением молекулярного веса методом светорассеяния (см. табл. 2). Из данных табл. 2 следует, что до 22,6 %-ного превращения молекулярный вес увеличивается. Если принять, что не имеет места ни обрыв цепи, ни ее передача, число активных центров почти не должно изменяться. Эти данные показывают, что из использованного количества изопропилата максимум 0,33% является активным. По данным Исии, Ямасита и Суми с увеличением степени превращения до 20% молекулярный вес полиоксиэтилена увеличивается [10]; д) данные Ванденберга [11] показывают, что при полимеризации *цис*- и *транс*-2,3-эпоксибутанов координационными катализаторами протекает *транс*-открытие цикла, что не согласуется с координационным механизмом полимеризации эпоксидов; е) согласно Meerweinu и Berzinu [12] алкоголяты алюминия в спиртовых растворах являются более сильными кислотами, чем слабые органические кислоты, и эти кислоты хорошо титруются алкоголятами щелочных металлов, образуя средние соли; з) сокатализаторы катионной полимеризации являются сокатализаторами также при полимеризации под действием ИБА [1].

Все приведенные факты позволяют сделать заключение, что алкоголяты алюминия полимеризуют эпоксиды по катионному механизму, но из-за наличия в молекуле ИБА атомов кислорода реакция имеет свои особенности. Согласно сказанному выше, влияние воды на скорость сополимеризации под действием ИБА можно объяснить следующим образом. Вода в качестве сокатализатора ускоряет процесс, в результате гидролиза разрушает катализатор и, следовательно, замедляет процесс. В тех случаях, когда гидролизованный катализатор более активен, чем сам алкоголят, отрицательное влияние, возможно, не будет наблюдаться.

Данные о влиянии концентрации воды на кинетику сополимеризации (рис. 1 и 2) показывают, что чем больше добавлено воды, тем раньше происходит перегиб кривой, т. е. отклонение от стационарного течения, что согласуется с опытами, где использован предварительно гидролизованный катализатор. Эти же факты определяют конечные скорости сополимеризации, т. е. чем больше концентрация воды, тем меньше конечная скорость сополимеризации вследствие уменьшения концентрации катализатора в результате гидролиза.

Влияние сокатализаторов [1] на индукционный период определяется скоростью установления стационарной концентрации активных центров, а начальная скорость полимеризации — стационарной концентрацией активных центров (если они качественно не различаются).

На наш взгляд, при рассмотрении инициирования нужно учитывать следующие факторы.

1. Превращение самокоординированного катализатора в такое координационное соединение, которое может в дальнейшем инициировать полимеризацию (см. также [1]). Например,

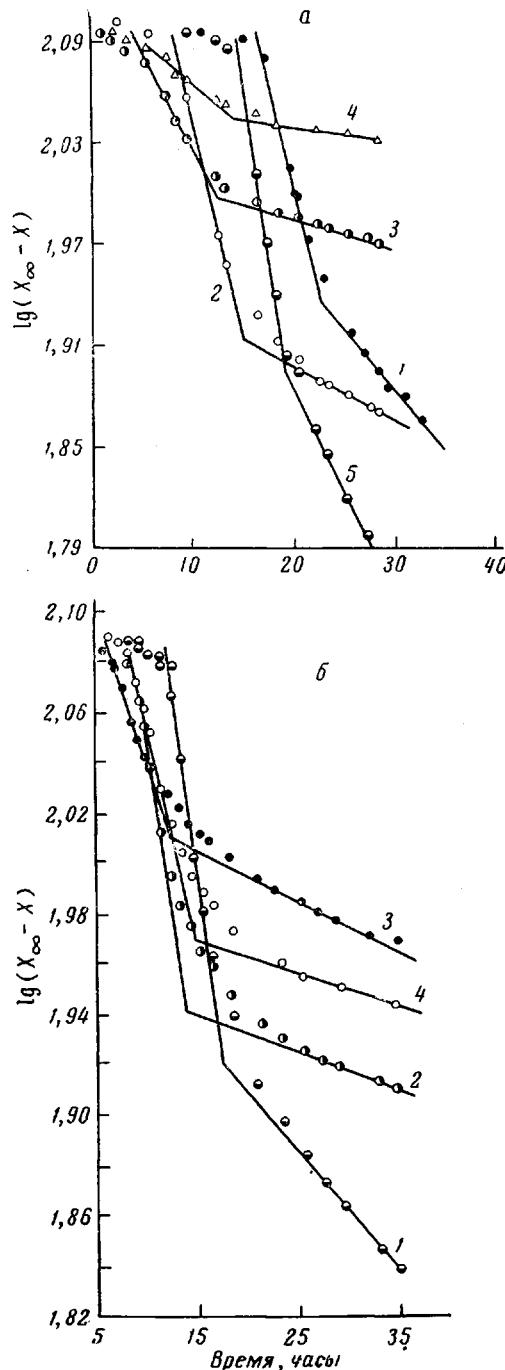
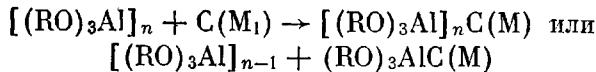


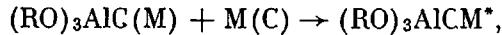
Рис. 3. Зависимость $\lg(X_\infty - X)$ от времени при сополимеризации эквимолярной смеси ЭХГ и АБН под действием 1,5 мол.% ИБА в массе при 70° и влияние следующих сокатализаторов (моли на моль ИБА):

a: 1 — без сокатализатора; 2 — 0,5 моля воды в смеси мономеров; 3 — гидролизованный 0,5 моля воды ИБА; 4 — гидролизованный 0,5 моля воды ИБА и 0,5 моля воды в смеси мономеров; 5 — 0,5 моля изобутилового спирта в смеси мономеров; б: 1 — 0,25 моля воды в смеси мономеров; 2 — 0,75 моля воды в смеси мономеров; 3 — гидролизованный 0,5 моля воды ИБА; 4 — 1 моль воды в смеси мономеров

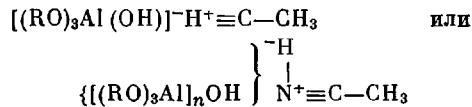
n- (ди-, три- ...) мер катализатора, взаимодействуя с мономером (M), растворителем или другими веществами (C) (сокатализатор), образует координационное соединение с этими веществами:



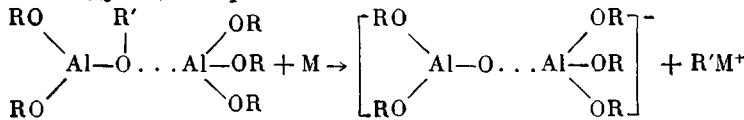
2. Координационное соединение, взаимодействуя с сокатализатором или мономером, может давать активный центр:



который в случае воды и нитрила может иметь следующее строение:

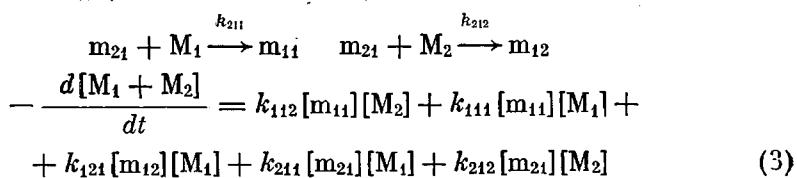
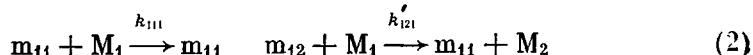
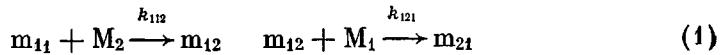


3. Возможно также инициирование *n*-мером катализатора в тех случаях, когда радикал, находящийся у координационного кислорода, может присоединяться к мономеру в качестве катиона, что схематично можно изобразить следующим образом:

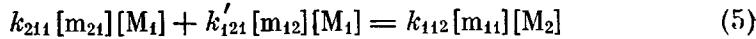
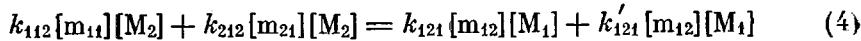


Исследование полимеризации эпоксидов под действием алкоголятов алюминия [11, 12] показывает, что порядок реакции по мономеру первый. В случае сополимеризации зависимость $\lg(X_\infty - X)$ от *t* также линейна на определенном отрезке времени.

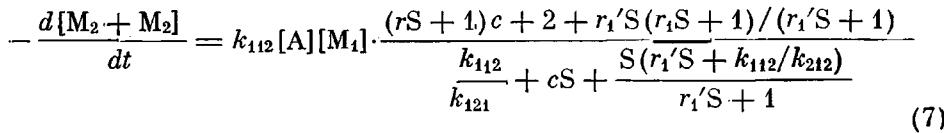
Имея в виду изложенное выше и механизм сополимеризации эпоксидов с нитрилами при катионной сополимеризации [7], нами предложена следующая схема роста цепи:



Используя квазистационарность ионов, можем написать:



Совместное решение уравнений (3), (4), (5), (6) дает:



где

$$r_1 = k_{111}/k_{112}, \quad r_1' = k_{211}/k_{212}, \quad c = k_{121}'/k_{121}, \quad S = [M_1]/[M_2]$$

В случае сополимеризации ЭХГ с АЦН под действием ИБА в массе рассчитано, что $c = 3$, $r_1' = 3$, $r_1 = 1,7$ (8). В течение реакции S изменяется от 1 до максимум 0,2.

Из уравнения (7) следует, что зависимость $\lg [M_1 + M_2]$ от t линейна, если в течение реакции

$$\frac{(r_1 S + 1)c + 2 + r_1' S(r_1 S + 1)/(r_1' S + 1)}{k_{112}/k_{121} + cS + S(r_1' S + k_{112}/k_{212})/(r_1' S + 1)} = \text{const} \quad (8)$$

и если концентрация активных центров постоянна. Левая часть уравнения (8) действительно остается постоянной, если $k_{112}/k_{212} = 1$ и $k_{112}/k_{121} = 3$. Эти значения являются вероятными, если учесть значения констант r_1 , r_1' и c . Так, при $S = 1$ рассчитано, что $\text{const} = 1,71$, а при $S = 0,1$ $\text{const} = 1,7$.

Возможно также, что малое изменение A компенсируется таким же изменением в противоположном направлении другого сомножителя и их произведение остается постоянным в течение определенного периода времени.

Сильное изменение A приводит к отклонению от линейной зависимости $\lg [M]$ от t , что выражается на графиках (см. рис. 4), и это отклонение начинается тем раньше, чем больше содержится воды в смеси мономеров и, следовательно, чем быстрее протекает реакция гидролиза.

В случае изобутилового спирта (табл. 1, рис. 1) продолжительность стационарного течения реакции максимальная, вероятно, благодаря тому, что изобутиловый спирт не может разрушить катализатор.

Выводы

Исследовано влияние количества воды на кинетику сополимеризации эпихлоргидрина с ацетонитрилом под действием изобутилата алюминия.

Увеличение количества воды в реакционной смеси уменьшает индукционный период и конечную скорость сополимеризации. Начальная скорость реакции в зависимости от количества воды проходит через максимум. Гидролиз изобутилата алюминия уменьшает индукционный период и скорость сополимеризации.

При сополимеризации окиси этилена с ацетонитрилом под действием изопропилата алюминия с повышением степени превращения молекулярный вес сополимера увеличивается.

Предположено, что реакция сополимеризации, вероятно, имеет катионный механизм.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
20 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Арм. химич. ж., 21, № 10, 1968.
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомолек. соед., 8, 1321, 1966.
3. M. Hayashi, Y. Yamashita, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 1489, 1963.
4. М. Ф. Сорокин, А. С. Михайлова, Высокомолек. соед., 6, 677, 1964.
5. V. I. Chiner, D. Whittaker, V. P. Fernandez, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2318, 1963.
6. R. C. Mebaprofere, J. Indian Chem. Soc., 30, 585, 1953.
7. E. L. Amme, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 779, 1963.
8. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Высокомолек. соед., 8, 1327, 1966.

9. N. Sh. Chu, C. C. Price, J. Polymer Sci. A1, 1105, 1963.
 10. I. Ishii, Y. Yamashita, Sh. Sumi, Chem. High Polymer Japan (Kobunshi Kagaku), 20, 403, 1963.
 11. E. I. Vandenberg, J. Polymer Sci. B2, 1085, 1964.
 12. H. Meerwein, T. Bersin, Liebig's Ann. Chem., 476, 113, 1929.
-

EFFECT OF WATER ON COPOLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN WITH ACETONITRILE CAUSED BY ALUMINIUM ISOBUTYLATE

A. A. Durgaryan, R. M. Beginyan, R. V. Egoyan

Summary

At copolymerization of epichlorohydrin with acetonitrile water decreases induction period, increases initial and lowers final rates of copolymerization. At copolymerization of ethylene oxide with acetonitrile in presence of $\text{Al(iso-C}_3\text{H}_7)_3$ molecular weight is increased with conversion.
